

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 09-255740
 (43) Date of publication of application : 30.09.1997

(51) Int. Cl. C08F290/06
 C08F220/28
 C08F222/02
 C08F228/02

(21) Application number : 08-097531 (71) Applicant : NOF CORP
 (22) Date of filing : 26.03.1996 (72) Inventor : ITO AKINORI
 HONDA SUSUMU
 KINOSHITA SEIGO

(54) TERPOLYMER

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a terpolymer resistant to hydrolysis by forming it from three of structural units so that it has polyoxyalkylene groups, sulfo groups, and carboxyl groups at its side chains.

SOLUTION: This terpolymer has, as the essential structural units, polyoxyalkylene units (A) represented by the formula: $R_1O(AO)_nR_2$ (wherein R_1 is 2-5C alkenyl; R_2 is H, a 1-40C hydrocarbon group, etc.; AO is an oxyalkylene group; and n is 1-500), sulfonic acid compd. units (B) represented by the formula: $R_3SO_3M_1$ (wherein R_3 is 2-5C alkenyl, etc.; and M_1 is an alkali or alkaline earth metal, etc.), and maleic acid compd. units (C) derived from maleic anhydride, maleic acid, or maleate. The molar ratio of $(A+B)/C$ is (3:7)-(7:3); and that of A/B is (1:5)-(99:1). The wt.-average mol.wt. is 500-100,000.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998, 2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-255740

(43) 公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 290/06	M R S		C 0 8 F 290/06	M R S
220/28	M M K		220/28	M M K
222/02	M L P		222/02	M L P
228/02	M N R		228/02	M N R

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平8-97531

(22) 出願日 平成8年(1996)3月26日

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72) 発明者 伊藤 昭則

神奈川県川崎市川崎区藤崎2-3-9

(72) 発明者 本多 進

東京都大田区南雪谷4-7-9

(72) 発明者 木下 誠吾

東京都足立区江北2-2-8-102

(74) 代理人 弁理士 内山 充

(54) 【発明の名称】 三元共重合体

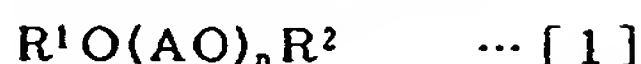
(57) 【要約】

【課題】ポリオキシアルキレン基、スルホン酸基及びカルボキシル基を有し、かつ、加水分解に対して安定で、高分子界面活性剤として有用な三元共重合体を提供する。

【解決手段】(a) ポリオキシアルキレンアルケニルエーテルの単位、(b) アルケニルスルホン酸の単位及び(c) マレイン酸系化合物の単位を必須単量体単位として有し、必須単量体単位(a)、(b)及び(c)の組成比がモル比で{(a)+(b)}:(c)=3:7~7:3であり、かつ(a)及び(b)の組成比がモル比で(a):(b)=1:5~99:1であり、重量平均分子量が500~100,000である三元共重合体。

【特許請求の範囲】

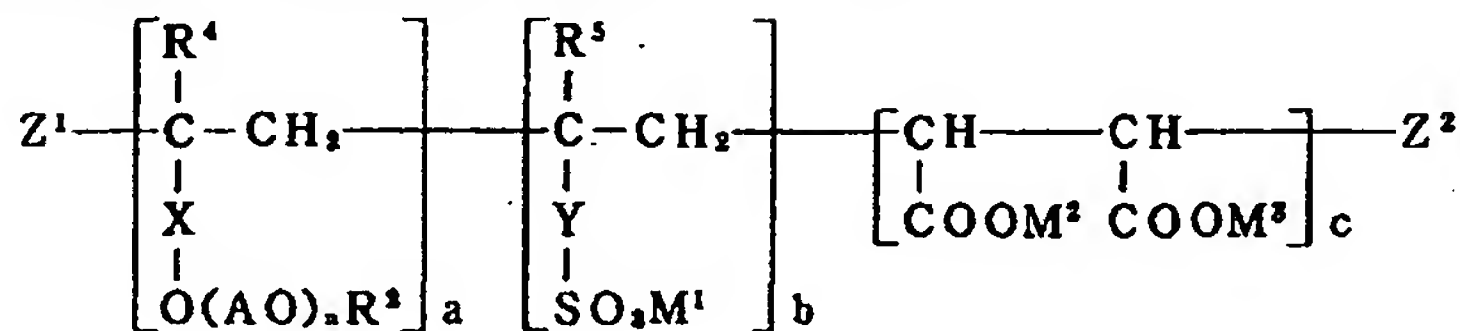
【請求項1】(a)一般式[1]で表されるポリオキシアルキレン化合物の単位



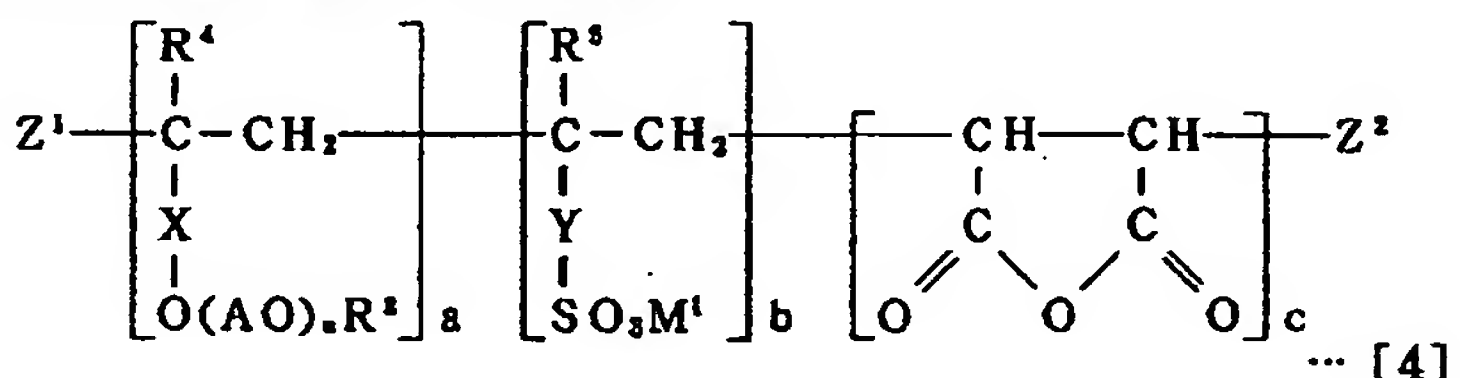
(ただし、式中、 R^1 は炭素数2～5のアルケニル基であり、 R^2 は水素、炭素数1～40の炭化水素基又は炭素数2～18のアシル基であり、AOは炭素数2～18のオキシアルキレン基であり、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数で1～500である。)、(b)一般式[2]で表されるスルホン酸化合物の単位



(ただし、式中、 R^3 は炭素数2～5のアルケニル基又



(ただし、式中、 R^2 は水素、炭素数1～40の炭化水素基又は炭素数2～18のアシル基であり、 R^4 及び R^5 は水素又はメチル基であり、AOは炭素数2～18のオキシアルキレン基であり、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数で1～500であり、 X は $C_m H_{2m}$ で表される炭化水素基で m は0～3であり、 Y はフェニレン基又は $C_p H_{2p}$ で表される炭化水素基で p は0～3であり、 M^1 、 M^2 及び M^3 は水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は無置換若しくは有機基置換アンモニウム基であり、 Z^1 及び Z^2 は水素又は重合開始若しくは連鎖移



(ただし、式中、 R^2 は水素、炭素数1～40の炭化水素基又は炭素数2～18のアシル基であり、 R^4 及び R^5 は水素又はメチル基であり、AOは炭素数2～18のオキシアルキレン基であり、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数で1～500であり、 X は $C_m H_{2m}$ で表される炭化水素基で m は0～3であり、 Y はフェニレン基又は $C_p H_{2p}$ で表される炭化水素基で p は0～3であり、 M^1 は水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は無置換若しくは有機基置換アンモニウム基であり、 Z^1 及び Z^2 は水素又は重合開始若しくは連鎖移動により共重合体末端に結合する残基であり、 a 、 b 及び c は各構成単位のモル数で、 a は1～100、 b は1～100、 c は1～100であり、各構成単位はランダム状に結合している。)

各構成単位のモル数 a 、 b 及び c のモル比が $(a+b):c=3:7\sim7:3$ であり、かつ、 a 及び b のモル比が

は炭素数8～9のアルケニルフェニル基であり、 M^1 は水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は無置換若しくは有機基置換アンモニウム基である。)、及び、

(c)無水マレイン酸、マレイン酸又はマレイン酸塩からなるマレイン酸系化合物の単位を必須単量体単位として有し、必須単量体単位(a)、(b)及び(c)の組成比がモル比で $\{(a)+(b)\}:c=3:7\sim7:3$ であり、かつ(a)及び(b)の組成比がモル比で $a:b=1:5\sim99:1$ であり、重量平均分子量が500～100,000である三元共重合体。

【請求項2】一般式[3]で表され、

【化1】

…[3]

動により共重合体末端に結合する残基であり、 a 、 b 及び c は各構成単位のモル数で、 a は1～100、 b は1～100、 c は1～100であり、各構成単位はランダム状に結合している。)

各構成単位のモル数 a 、 b 及び c のモル比が $(a+b):c=3:7\sim7:3$ であり、かつ、 a 及び b のモル比が $a:b=1:5\sim99:1$ である三元共重合体。

【請求項3】一般式[4]で表され、

【化2】

$a:b=1:5\sim99:1$ である三元共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、三元共重合体に関する。さらに詳しくは、本発明は、分子中の側鎖にポリオキシアルキレン基、スルホン酸基及びカルボキシル基を有する三元共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、スケール防止剤、キレート剤、分散剤などの用途に、アクリル酸系共重合体やマレイン酸系共重合体などの分子内にカルボキシル基のみを有する共重合体や、ポリスチレンスルホン酸塩などの分子内にスルホン酸基のみを有する共重合体が使用されてきた。しかし、これらのように1種類のみの官能基を有する共重合体の性能は必ずしも満足すべきものでなく、性能を向上させるために種々の改良が試みられている。

例えば、特開昭59-176312号公報には、顕著なスケール防止能を有する共重合体として、ポリオキシアルキレンモノアリルエーテルとマレイン酸系単量体との共重合体が開示されている。このようなポリオキシアルキレン基とカルボキシル基を有する共重合体でも、高分子界面活性剤として性能的に不十分な場合があるため、さらに他の官能基を有する共重合体が開発されている。例えば、特開平7-126054号公報には、ポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とスルホン酸基を有する共重合体が提案され、無水マレイン酸とポリエチレングリコールの反応により得られるモノエステル化物とスチレンスルホン酸ナトリウムの共重合体が開示されている。しかし、この共重合体は、側鎖のポリオキシアルキレン基がエステル結合により主鎖に結合しているため、エステル結合が加水分解されてポリオキシアルキレン基が脱離しやすく、この共重合体が本来有する性能が十分に発揮されがたい。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリオキシアルキレン基、スルホン酸基及びカルボキシル基を有し、かつ、加水分解に対して安定な三元共重合体を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のポリオキシアルキレン化合物を単量体として用いることにより、分子内にカルボキシル基、スルホン酸基及びポリオキシ

アルキレン基を有し、かつポリオキシアルキレン基が加水分解により脱離することなく安定である共重合体を得られることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

(1) (a) 一般式[1]で表されるポリオキシアルキレン化合物の単位



(ただし、式中、 R^1 は炭素数2~5のアルケニル基であり、 R^2 は水素、炭素数1~40の炭化水素基又は炭素数2~18のアシル基であり、AOは炭素数2~18のオキシアルキレン基であり、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数で1~500である。)、(b) 一般式[2]で表されるスルホン酸化合物の単位

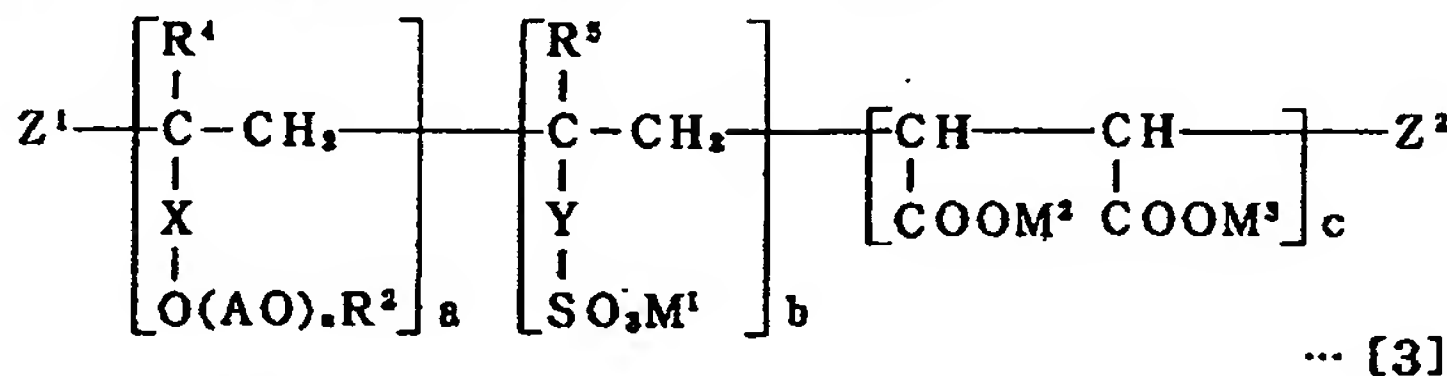


(ただし、式中、 R^3 は炭素数2~5のアルケニル基又は炭素数8~9のアルケニルフェニル基であり、 M^1 は水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は無置換若しくは有機基置換アンモニウム基である。)、及び、

(c) 無水マレイン酸、マレイン酸又はマレイン酸塩からなるマレイン酸系化合物の単位を必須単量体単位として有し、必須単量体単位(a)、(b)及び(c)の組成比がモル比で{(a)+(b)}:(c)=3:7~7:3であり、かつ(a)及び(b)の組成比がモル比で(a):(b)=1:5~99:1であり、重量平均分子量が500~100,000である三元共重合体、

(2) 一般式[3]で表され、

【化3】



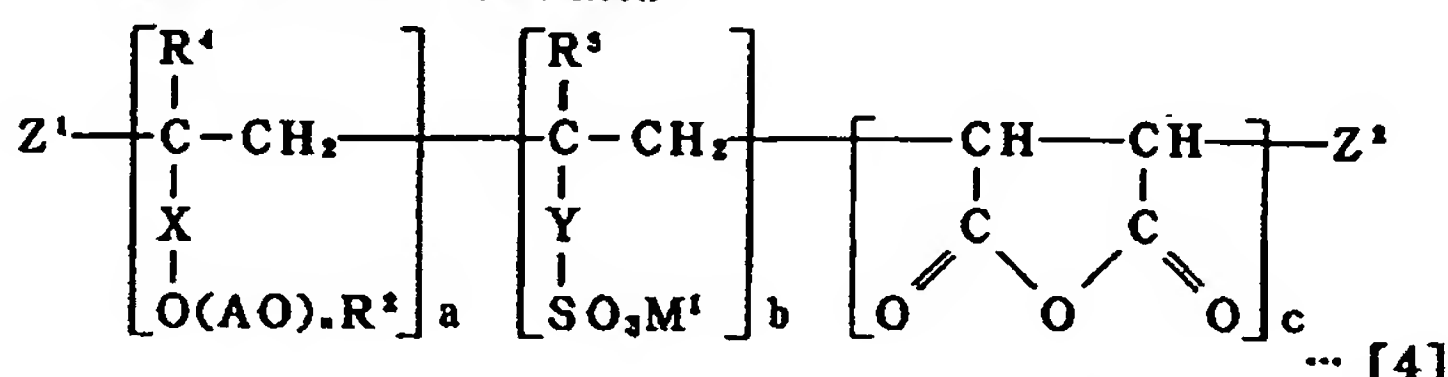
(ただし、式中、 R^2 は水素、炭素数1~40の炭化水素基又は炭素数2~18のアシル基であり、 R^4 及び R^5 は水素又はメチル基であり、AOは炭素数2~18のオキシアルキレン基であり、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数で1~500であり、 X は C_mH_{2m} で表される炭化水素基で m は0~3であり、 Y はフェニレン基又は C_pH_{2p} で表される炭化水素基で p は0~3であり、 M^1 、 M^2 及び M^3 は水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は無置換若しくは有機基置換アンモニウム基であり、 Z^1 及び Z^2 は水素又は重合開始若しくは連鎖移

動により共重合体末端に結合する残基であり、 a 、 b 及び c は各構成単位のモル数で、 a は1~100、 b は1~100、 c は1~100であり、各構成単位はランダム状に結合している。)

各構成単位のモル数 a 、 b 及び c のモル比が(a+b):c=3:7~7:3であり、かつ、 a 及び b のモル比がa:b=1:5~99:1である三元共重合体、及び、

(3) 一般式[4]で表され、

【化4】



(ただし、式中、 R^2 は水素、炭素数1~40の炭化水

素基又は炭素数2~18のアシル基であり、 R^4 及び R^5

は水素又はメチル基であり、AOは炭素数2~18のオキシアルキレン基であり、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数で1~500であり、Xは C_nH_{2n} で表される炭化水素基でmは0~3であり、Yはフェニレン基又は C_pH_{2p} で表される炭化水素基でpは0~3であり、M¹は水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は無置換若しくは有機基置換アンモニウム基であり、Z¹及びZ²は水素又は重合開始若しくは連鎖移動により共重合体末端に結合する残基であり、a、b及びcは各構成単位の本数で、aは1~100、bは1~100、cは1~100であり、各構成単位はランダム状に結合している。)

各構成単位の本数a、b及びcのモル比が(a+b):c=3:7~7:3であり、かつ、a及びbのモル比がa:b=1:5~99:1である三元共重合体を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の三元共重合体は、ポリオキシアルキレン基を有する構造単位として、一般式[1]で表されるポリオキシアルキレン化合物の単位(a)を有する。



一般式[1]において、R¹は炭素数2~5のアルケニル基であり、R²は水素、炭素数1~40の炭化水素基又は炭素数2~18のアシル基であり、AOは炭素数2~18のオキシアルキレン基であり、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数で1~500である。本発明の三元共重合体において、一般式[1]で表される化合物の単位は1種類のみとすることができ、あるいは、R¹、R²、AO、nの異なる多種類の化合物の単位が混在する共重合体とすることができる。

【0006】一般式[1]においてR¹で表される炭素数2~5のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、メタリル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-3-ブテニル基などを挙げることができる。これらの中で、アリル基及びメタリル基が特に好適である。一般式[1]においてR²で表される炭素数1~40の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、イソセチル基、オクタデシル基、イソステアリル基、オレイル基、オクチルドデシル基、ドコシル基、デシルテトラデシル基、ベンジル基、クレジル基、ブチルフェニル基、ジブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、ドデシルフェニル基、ジオクチ

ルフェニル基、ジノニルフェニル基、スチレン化フェニル基などを挙げることができる。一般式[1]においてR²で表される炭素数2~18のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ヒバロイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、ラウロイル基、バルミトイル基、ステアロイル基などを挙げることができる。

【0007】一般式[1]においてAOで表される炭素数2~18のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基、オキシドデシレン基、オキシテトラデシレン基、オキシヘキサデシレン基、オキシオクタデシレン基などを挙げることができる。これらのオキシアルキレン基は、1種類のみとすることができ、あるいは、2種類以上のオキシアルキレン基を存在せしめることができる。オキシアルキレン基が2種類以上であるときは、その付加状態は、ランダム状付加又はブロック状付加のいずれともすることができる。オキシアルキレン基の平均付加モル数nは1~500であり、nが500を超えると一般式[1]で表されるポリオキシアルキレン化合物の粘度が高くなり製造が困難となるおそれがある。

【0008】本発明の三元共重合体は、スルホン酸基を有する構造単位として、一般式[2]で表されるスルホン酸化合物の単位(b)を有する。



一般式[2]において、R³は炭素数2~5のアルケニル基又は炭素数8~9のアルケニルフェニル基であり、M¹は水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は無置換若しくは有機基置換アンモニウム基である。本発明の三元共重合体において、一般式[2]で表される化合物の単位は1種類のみとすることができ、あるいは、R³、M¹の異なる多種類の化合物の単位が混在する共重合体とすることができる。一般式[2]において、R³で表される炭素数2~5のアルケニル基としては例えば、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、メタリル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-3-ブテニル基などを挙げることができる。炭素数8~9のアルケニルフェニル基としては、ビニルフェニル基、イソプロペニルフェニル基などを挙げることができる。

【0009】一般式[2]において、M¹で表されるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどを挙げることができる。アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウムなどを挙げることができる。M¹がアルカリ土類金属である場合は、M¹は仮想的にCa_{1/2}、Mg_{1/2}などと表されるアルカリ土類金属であり、実際にはアルカリ土類金属1原子が2個のスルホン

酸基と結合する。一般式〔2〕においてM¹で表される無置換又は有機基置換アンモニウム基としては、例えば、アンモニウム基、2-ヒドロキシエチルアンモニウム基、ジ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム基、トリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム基などのアルカノールアンモニウム基、メチルアンモニウム基、ジメチルアンモニウム基、トリメチルアンモニウム基、エチルアンモニウム基、ジエチルアンモニウム基、トリエチルアンモニウム基などのアルキルアンモニウム基、アニリニウム基、ベンジルジメチルアンモニウム基などの芳香族アンモニウム基、ピリジニウム基、チアゾリニウム基などの複素環アンモニウム基などを挙げる事ができる。

【0010】本発明の三元共重合体は、マレイン酸系化合物の単位(c)として、無水マレイン酸、マレイン酸又はマレイン酸塩の単位を有する。本発明の三元共重合体において、マレイン酸系化合物の単位は1種類のみとすることができ、あるいは、異なる多種類のマレイン酸系化合物の単位が混在する共重合体とすることができる。マレイン酸塩としては、例えば、マレイン酸モノリチウム、マレイン酸ジリチウム、マレイン酸モノナトリウム、マレイン酸ジナトリウム、マレイン酸モノカリウム、マレイン酸ジカリウムなどのマレイン酸のアルカリ金属塩、マレイン酸カルシウム、マレイン酸マグネシウムなどのマレイン酸のアルカリ土類金属塩、マレイン酸モノアンモニウム、マレイン酸ジアンモニウムなどのマレイン酸のアンモニウム塩、マレイン酸モノメチルアンモニウム、マレイン酸ビスモノメチルアンモニウム、マレイン酸モノジメチルアンモニウム、マレイン酸ビスジメチルアンモニウムなどのマレイン酸のアルキルアミン塩、マレイン酸-2-ヒドロキシエチルアンモニウム、マレイン酸ビス-2-ヒドロキシエチルアンモニウム、マレイン酸ジ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、マレイン酸ビスジ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムなどのマレイン酸のアルカノールアミン塩などを挙げる事ができる。

【0011】本発明の三元共重合体は、必要に応じて単位(a)、単位(b)及び単位(c)以外の構造単位を有することができる。このような構造単位を与えるために、一般式〔1〕で表される化合物、一般式〔2〕で表される化合物及びマレイン酸系化合物と共重合可能な単量体を共重合することができる。このような共重合体は、四元共重合体、五元共重合体などとなるが、本発明においては、必須単量体単位(a)、(b)及び(c)を有する共重合体は、多元共重合体を含めてすべて三元共重合体と呼ぶ。一般式〔1〕で表される化合物、一般式〔2〕で表される化合物及びマレイン酸系化合物と共重合可能な単量体としては、例えば、スチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルなどを挙げる事ができ

る。

【0012】本発明の三元共重合体は、一般式〔1〕で表されるポリオキシアルキレン化合物、一般式〔2〕で表されるスルホン酸化合物及びマレイン酸系化合物を、水中、有機溶剤中又は水と親水性有機溶剤との混合溶媒中で溶液重合することにより、あるいは、溶剤を全く用いない系で塊状重合することにより、容易に得ることができる。一般式〔1〕で表される化合物のR²が水素であり、マレイン酸系化合物が無水マレイン酸である場合は、共重合の際には水又はプロトン性の有機溶剤を用いなければならない。この場合、溶剤を用いないで共重合反応すると、反応中にゲル化が起こり目的の共重合体を得られないからである。その他の場合は、共重合の際に溶剤を用いないか、あるいは共重合の際に溶剤を用いる場合は溶剤を適宜選択して用いることができる。溶剤を用いる場合、有機溶剤の例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノールなどのアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのジオール、ギ酸、酢酸などのカルボン酸がプロトン性有機溶剤として挙げられ、非プロトン性の有機溶剤の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-オクタンなどの脂肪族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素、アセトニトリル、N,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)などを挙げる事ができる。

【0013】有機溶剤中又は溶剤を用いない場合の重合開始剤としては、過酸化ベンゾイルなどの有機過酸化物系、あるいは2,2'-アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系重合開始剤を用いることができる。水系で重合を行う際は、過酸化水素、tert-ブチルヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド類、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩類、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩などのアゾ系化合物などの水溶性の重合開始剤を用いることができる。さらに、親水性有機溶剤と水との混合溶剤を用いることも可能であり、その際は上記の重合開始剤を適宜選択して使用することができる。また、得られた共重合体は、必要に応じて、無水マレイン酸単位の一部又は全部を加水分解により開環してマレイン酸単位とし、さらにマレイン酸単位の一部又は全部をアルカリで中和することができる。中和の際に用いるアルカリとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩又は炭酸水素塩、マグネシウム、カルシウムなどアルカリ土類金属の水酸化物、モノエタノールアミン、ジエタノールアミ

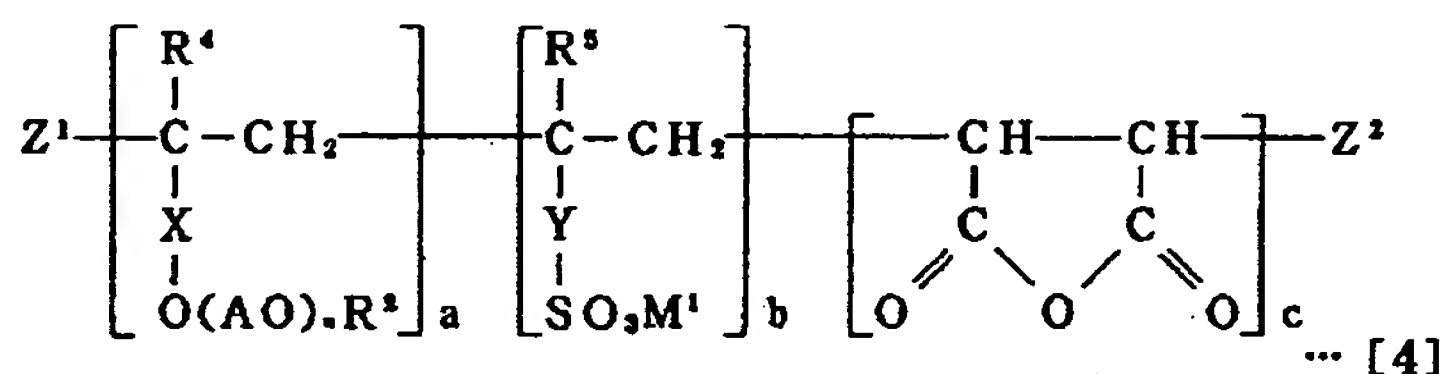
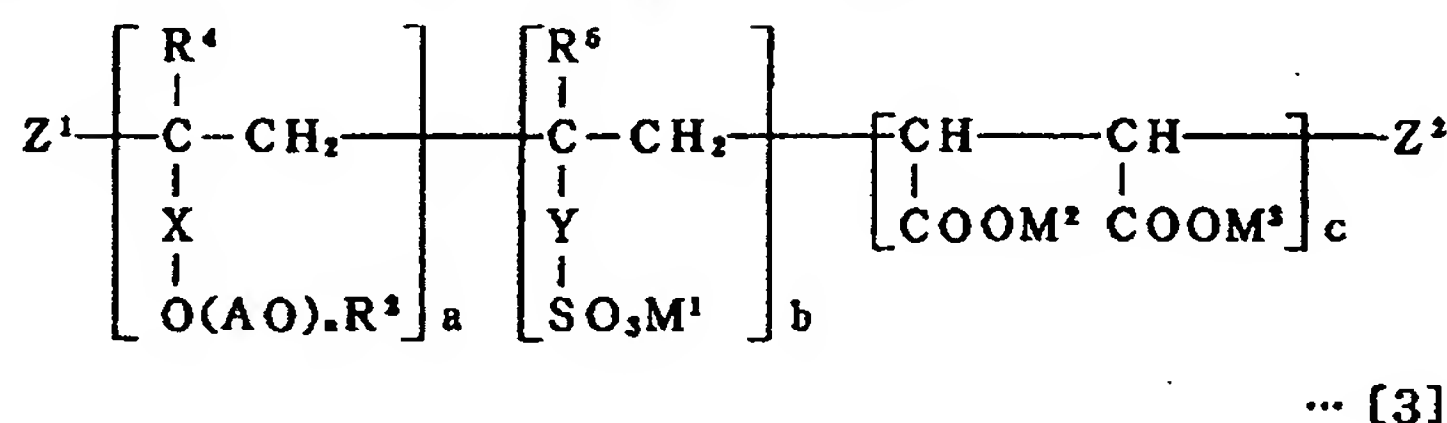
ン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどのアルキルアミンやアンモニアを挙げることができ、これらは1種類のみ又は2種類以上を混合して用いることができる。

【0014】本発明の三元共重合体において、一般式[1]で表されるポリオキシアルキレン化合物の単位(a)、一般式[2]で表されるスルホン酸化合物の単位(b)及びマレイン酸系化合物の単位(c)の組成比は、モル比で{(a)+(b)}:(c)=3:7~7:3であり、好ましくは4:6~6:4である。また、(a)及び(b)の組成比は、モル比で(a):(b)=1:5~99:1であ

り、好ましくは1:2~10:1である。これらの範囲を外れると、三元共重合体の高分子界面活性剤としての性能のバランスがくずれおそれがある。本発明の三元共重合体は、重量平均分子量が500~100,000であり、好ましくは2,000~50,000であり、より好ましくは5,000~20,000である。重量平均分子量が500未満であると、高分子界面活性剤として満足すべき性能を有しないおそれがある。重量平均分子量が100,000を超えると、三元共重合体の粘度が高くなり、製造が容易でなくなるおそれがある。

【0015】本発明の三元共重合体は、一般式[3]又は一般式[4]で表される構造を有する。

【化5】



一般式[3]及び一般式[4]において、R²は水素、炭素数1~40の炭化水素基又は炭素数2~18のアシル基であり、R⁴及びR⁵は水素又はメチル基であり、AOは炭素数2~18のオキシアルキレン基であり、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数で1~500であり、XはC_mH_{2m}で表される炭化水素基でmは0~3であり、Yはフェニレン基又はC_pH_{2p}で表される炭化水素基でpは0~3であり、M¹は水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は無置換若しくは有機基置換アンモニウム基であり、Z¹及びZ²は水素又は重合開始若しくは連鎖移動により共重合体末端に結合する残基であり、a、b及びcは各構成単位のモル数で、aは1~100、bは1~100、cは1~100であり、各構成単位はランダム状に結合している。また、一般式[4]において、M²及びM³は水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は無置換若しくは有機基置換アンモニウム基である。

【0016】一般式[3]及び一般式[4]においてR²で表される炭素数1~40の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、

デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、イソセチル基、オクタデシル基、イソステアリル基、オレイル基、オクチルドデシル基、ドコシル基、デシルテトラデシル基、ベンジル基、クレジル基、ブチルフェニル基、ジブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、ドデシルフェニル基、ジオクチルフェニル基、ジノニルフェニル基、スチレン化フェニル基などを挙げることができる。一般式[3]及び一般式[4]においてR²で表される炭素数2~18のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ヒバロイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、ラウロイル基、パルミトイル基、ステアロイル基などを挙げることができる。

【0017】一般式[3]及び一般式[4]においてAOで表される炭素数2~18のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基、オキシドデシレン基、オキシテトラデシレン基、オキシヘキサデシレン基、オキシオクタデシレン基などを挙げることができる。これらのオキシアルキレン基は、1種類のみとすることができ、あるいは、2種類以上のオキシアルキレン基を存在せしめることができる。オキシアルキレン基が

2種類以上であるときは、その付加状態は、ランダム状付加又はブロック状付加のいずれともすることができる。オキシアルキレン基の平均付加モル数 n は1~500であり、 n が500を超えると一般式〔3〕又は一般式〔4〕で表される三元共重合体の粘度が高くなり製造が困難となるおそれがある。一般式〔3〕及び一般式〔4〕において C_mH_{2m} で表される炭化水素基 X としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基を挙げることができる。なお、 $m=0$ は、ポリオキシアルキレン基が、炭化水素基を介することなく、主鎖に直接結合していることを表す。一般式〔3〕及び一般式〔4〕において C_pH_{2p} で表される炭化水素基 Y としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基を挙げることができる。なお、 $p=0$ は、スルホン酸基が、炭化水素基を介することなく、主鎖に直接結合していることを表す。 Y がフェニレン基であるとき、 Y は、 o -フェニレン基、 m -フェニレン基、 p -フェニレン基のいずれともすることができる。

【0018】一般式〔3〕及び一般式〔4〕において M^1 で表され、一般式〔1〕において M^2 及び M^3 で表されるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどを挙げることができ、アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウムなどを挙げることができる。 M^1 、 M^2 、 M^3 がアルカリ土類金属である場合は、 M^1 、 M^2 、 M^3 は仮想的に $Ca_{1/2}$ 、 $Mg_{1/2}$ などと表されるアルカリ土類金属であり、実際にはアルカリ土類金属1原子が2個のスルホン酸基又はカルボキシル基と結合する。 M^1 、 M^2 及び M^3 で表される無置換又は有機基置換アンモニウム基としては、例えば、アンモニウム基、2-ヒドロキシエチルアンモニウム基、ジ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム基、トリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム基などのアルカノールアンモニウム基、メチルアンモニウム基、ジメチルアンモニウム基、トリメチルアンモニウム基、エチルアンモニウム基、ジエチルアンモニウム基、トリエチルアンモニウム基などのアルキルアンモニウム基、アニリニウム基、ベンジルジメチルアンモニウム基などの芳香族アンモニウム基、ピリジニウム基、チアゾリニウム基などの複素環アンモニウム基などを挙げることができる。 M^1 、 M^2 及び M^3 は、同一の金属又は基とすることができ、異なる金属又は基とすることができ。一般式〔3〕及び一般式〔4〕において、 Z^1 及び Z^2 は水素又は重合開始若しくは連鎖移動により共重合体末端に結合する残基である。例えば、過硫酸塩を重合開始剤として用いたときは、共重合体末端に $-OSO_3^-$ 基が結合し、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤として用いたときは、共重合体末端に $-C(CH_3)_2CN$ 基が結合する。また、アセトニトリルを溶媒として用い、溶媒との間に連鎖移動が起こったときは、共重合体末端に $-CH_2CN$ 基が結合する。

【0019】本発明の三元共重合体は、一般式〔3〕及び一般式〔4〕において、各構成単位のリモル数 a が1~100、 b が1~100、 c が1~100であり、各構成単位はランダム状に結合している。 a 、 b 又は c が100を超えると、三元共重合体の粘度が高くなりすぎて製造が容易でなくなるおそれがある。また、各構成単位がブロック状に結合すると、高分子界面活性剤としての良好な性能が得られないおそれがある。本発明の三元共重合体は、一般式〔3〕及び一般式〔4〕において、各構成単位のリモル比は、 $(a+b):c=3:7\sim7:3$ であり、好ましくは $4:6\sim6:4$ である。また、 a 及び b のリモル比は、 $a:b=1:5\sim99:1$ であり、好ましくは $1:2\sim10:1$ である。これらの範囲を外れると、三元共重合体の高分子界面活性剤としての性能のバランスがくずれるおそれがある。本発明の三元共重合体は、塗料用、農薬用、顔料用などの分散剤、キレート剤、スケール防止剤、洗剤用ビルダー、高分子界面活性剤、乳化剤などの幅広い用途に用いることができる。

【0020】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

合成例1

アリルアルコール464g、水酸化カリウム0.8gをオートクレーブにとり、窒素ガス雰囲気下、120℃、ゲージ圧0.5~3.0kgf/cm²でエチレンオキシド1,077gを3時間で圧入して反応させた。さらに1時間120℃で反応を続けたのち、減圧下で残存するエチレンオキシドを除去した。得られた反応物を6N塩酸で中和後、減圧下で脱水し、析出した塩をろ別し第1表に示すポリオキシアルキレン化合物(A)1,525gを得た。

合成例2

アリルアルコール116g、水酸化カリウム0.6gをオートクレーブにとり、窒素ガス雰囲気下、120℃、ゲージ圧0.5~3.0kgf/cm²でエチレンオキシド453gとプロピレンオキシド597gの混合物を4時間で圧入して反応させた。さらに1時間120℃で反応を続けたのち、減圧下で残存するエチレンオキシドとプロピレンオキシドを除去した。得られた反応物を6N塩酸で中和後、減圧下で脱水し、析出した塩をろ別し第1表に示すポリオキシアルキレン化合物(B)1,143gを得た。

合成例3

エタノール23gと水酸化カリウム1.8gをオートクレーブにとり、窒素ガス雰囲気下、120℃、ゲージ圧0.5~3.0kgf/cm²でエチレンオキシド1,812gを6時間で圧入して反応させた。さらに1時間120℃で反応を続けたのち、減圧下で残存するエチレンオキシドを除去した。つぎに水酸化カリウム56gを加え、減圧下120℃で3時間処理したのち、アリルクロライド5

7gを120℃、ゲージ圧0.5~2.0kgf/cm²で2時間かけて圧入し、さらに120℃で2時間反応を続けた。液状部分を取り出し、これを6N塩酸で中和後、減圧下で脱水し、析出した塩をろ別し第1表に示すポリオキシアルキレン化合物(C)1.727gを得た。

合成例4

合成例3のエタノールの代わりにアリルアルコール14.5g、エチレンオキシド1.420g、水酸化カリウム28g、アリルクロライドの代わりにヨウ化メチル71gを用いて合成例3と同様に反応を行い、第1表に示すポリオキシアルキレン化合物(D)1.309gを得た。

合成例5

合成例3のエタノールの代わりにメタノール32g、エチレンオキシド1.346g、水酸化カリウム112g、アリルクロライド115gを用いて合成例3と同様に反応を行い、第1表に示すポリオキシアルキレン化合物(E)1.350gを得た。

合成例6

酢酸120gと水酸化カリウム2.0gをオートクレー

第1表

	ポリオキシアルキレン化合物		水酸基価 (KOHmg/g)	不飽和度 (neq/g)
	記号	構造		
合成例1	(A)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{EO})_3-\text{H}$	295	5.26
合成例2	(B)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-[(\text{EO})_5/(\text{PO})_5]-\text{H}$	98.7	1.76
合成例3	(C)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{EO})_{80}-\text{C}_2\text{H}_5$	0.19	0.28
合成例4	(D)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{EO})_{133}-\text{CH}_3$	0.11	0.18
合成例5	(E)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{EO})_{80}-\text{CH}_3$	0.06	0.72
合成例6	(F)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-(\text{EO})_{15}-(\text{BO})_3-\text{COCH}_3$	0.17	1.01

【注】EO: オキシエチレン基、PO: オキシプロピレン基、BO: 1,2-オキシブチレン基。

[/] 内は、ランダム付加であることを意味する。

【0022】実施例1

窒素ガス導入管、かき混ぜ装置、温度計及び冷却管を装着した四つ口フラスコに、合成例1で得たポリオキシアルキレン化合物(A)380g、アリルスルホン酸ナトリウム288g、マレイン酸487g、重合開始剤として過硫酸アンモニウム228gを秤取り、溶媒として水925gを加え、窒素ガス雰囲気下50℃で12時間反応させ、ポリオキシアルキレン化合物(A)、アリルスルホン酸ナトリウム及びマレイン酸の三元共重合体(1)の水溶液を得た。

実施例2

実施例1と同様にして、合成例2で得たポリオキシアルキレン化合物(B)852g、スチレンスルホン酸ナトリウム103g、マレイン酸モノナトリウム276g、過硫酸カリウム135g及び水910gを用いて重合を行い、三元共重合体(2)の水溶液を得た。

実施例3

ブにとり、窒素ガス雰囲気下、120℃、ゲージ圧0.5~3.0kgf/cm²で、1,2-ブチレンオキシド476gを3時間で圧入して反応させ、さらに2時間120℃で反応を続けたのち、減圧下で残存する1,2-ブチレンオキシドを除去した。続いて、窒素ガス雰囲気下、120℃、ゲージ圧0.5~3.0kgf/cm²でエチレンオキシド1.346gを4時間で圧入して反応させた。さらに1時間120℃で反応を続けたのち、減圧下で残存するエチレンオキシドを除去した。つぎに水酸化カリウム224gを加え減圧下120℃で3時間処理したのち、メタリルクロライド256gを120℃、ゲージ圧0.5~2.0kgf/cm²で2時間かけて圧入し、さらに120℃で2時間反応を続けた。液状部分を取り出し、これを6N塩酸で中和後、減圧下で脱水し、析出した塩をろ別し、第1表に示すポリオキシアルキレン化合物(F)1.521gを得た。合成例1~6で得られたポリオキシアルキレン化合物(A)~(F)の構造と水酸基価、不飽和度を第1表に示す。

【0021】

【表1】

実施例1と同様の装置に、合成例3で得たポリオキシアルキレン化合物(C)902g、アリルスルホン酸ナトリウム72g、無水マレイン酸98g、重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3.28gを秤取り、溶媒としてトルエン360gを添加し、窒素ガス雰囲気下、70℃で3時間反応させた。続いて80℃に昇温し3時間反応後、110℃、減圧下(10~30mmHg)で溶媒のトルエンを除去し、三元共重合体(3)を得た。

実施例4

実施例1と同様にして、合成例4で得たポリオキシアルキレン化合物(D)1.097g、アリルスルホン酸ナトリウム28.8g、無水マレイン酸29.4g、過硫酸アンモニウム22.8g及び水785gを用いて重合を行い、三元共重合体(4)の水溶液を得た。

実施例5

実施例3と同様にして、合成例5で得たポリオキシアル

キレン化合物(E) 1,044 g、アリルスルホン酸ナトリウム 108 g、無水マレイン酸 245 g、スチレン 5.2 g、過酸化ベンゾイル 14.5 g 及びアセトニトリル 200 g を用いて重合を行い、三元共重合体(5)を得た。

実施例6

実施例1と同様の装置に、合成例6で得たポリオキシアルキレン化合物(F) 990 g、メタリルスルホン酸ナトリウム 7.9 g、無水マレイン酸 78.4 g、酢酸ビニル

43 g 及び tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート 8.64 g を秤取り、窒素ガス雰囲気下、80℃で3時間反応させた。続いて90℃に昇温し5時間反応させ、三元共重合体(6)を得た。実施例1～6の重合反応に用いた単量体及び重合開始剤の仕込みモル数、使用した溶媒の種類を、まとめて第2表に示す。

【0023】

【表2】

第2表

	ポリオキシアル キレン化合物		スルホン酸化合物		マレイン酸系単量体		他の単量体		重合開始剤		溶媒
	記号	モル数	種類	モル数	種類	モル数	種類	モル数	種類	モル数	
実施例1	(A)	2.0	NaAS	2.0	マレイン酸	4.2	—	—	APS	1.0	水
実施例2	(B)	1.5	NaSS	0.5	マレイン酸Na	2.0	—	—	PPS	0.5	水
実施例3	(C)	0.25	NaAS	0.5	無水マレイン酸	1.0	—	—	AIBN	0.02	トルエン
実施例4	(D)	0.2	NaAS	0.2	無水マレイン酸	0.3	—	—	APS	0.1	水
実施例5	(E)	0.75	NaAS	0.75	無水マレイン酸	2.5	スチレン	0.05	BPO	0.06	アセトニトリル
実施例6	(F)	1.0	NaMS	0.05	無水マレイン酸	0.8	酢酸ビニル	0.5	BPEH	0.04	使用せず

【注】 NaAS：アリルスルホン酸ナトリウム、NaSS：スチレンスルホン酸ナトリウム、
NaMS：メタリルスルホン酸ナトリウム、マレイン酸Na：マレイン酸モノナトリウム、
APS：過硫酸アンモニウム、PPS：過硫酸カリウム、AIBN：N,N'-アゾビスイソブチロニトリル、
BPO：過酸化ベンゾイル、BPEH：tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート。

【0024】実施例1～6で得られた共重合体(1)～(6)の主骨格の推定構造、GPC法により求めた重量平均分子量及び動粘度〔ただし三元共重合体(1)、(2)及び(4)については60重量%水溶液についての値〕を第

3表に示す。

【0025】

【表3】

第3表-1

	記号	得られた共重合体の主骨格の推定構造	重量平均 分子量	動粘度 [cSt] (温度)
実施例 1	(1)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O}(\text{EO})_8\text{H} \end{array} \right]_{21} \left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array} \right]_{21} \left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_{44.1}$	11,320	422 (25℃)
実施例 2	(2)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O}[(\text{EO})_8/(\text{PO})_2]\text{H} \end{array} \right]_{1.6} \left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array} \right]_{3.2} \left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{ONa} \end{array} \right]_{12.6}$	7,620	324 (25℃)

[注] EO:オキシエチレン基、PO:オキシプロピレン基。

【表4】

第3表-2

	記号	得られた共重合体の主骨格の推定構造	重量平均 分子量	動粘度 [cSt] (温度)
実施例 3	(3)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O}(\text{EO})_{80}\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_{1.7} \left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array} \right]_{2.4} \left[\begin{array}{cc} \text{CH} & - & \text{CH} \\ & & \\ \text{C} & & \text{C} \\ // & \backslash & / & // \\ \text{O} & & \text{O} & \text{O} \end{array} \right]_{0.8}$	7.220	156 (100℃)
実施例 4	(4)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O}(\text{EO})_{113}\text{CH}_3 \end{array} \right]_{2.6} \left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array} \right]_{2.6} \left[\begin{array}{cc} \text{CH} & - & \text{CH} \\ & & \\ \text{O}=\text{C} & & \text{C}=\text{O} \\ & & \\ \text{OH} & & \text{OH} \end{array} \right]_{3.9}$	15.310	654 (25℃)

[注]EO:オキシエチレン基。

【0027】

【表5】

第3表-3

	記号	得られた共重合体の主骨格の推定構造	重量平均 分子量	動粘度 [cSt] (温度)
実施例 5	(5)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O}(\text{EO})_{29}\text{CH}_3 \end{array} \right]_{1.5} \left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array} \right]_{2.4} \left[\begin{array}{cc} \text{CH} & - & \text{CH} \\ & & \\ \text{C} & & \text{C} \\ // & \backslash & / & // \\ \text{O} & & \text{O} & \text{O} \end{array} \right]_{10.5} \left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_{0.55}$	10.170	239 (100℃)
実施例 6	(6)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O}(\text{EO})_{11}(\text{BO})_2\text{CCH}_3 \end{array} \right]_1 \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array} \right]_{0.4} \left[\begin{array}{cc} \text{CH} & - & \text{CH} \\ & & \\ \text{C} & & \text{C} \\ // & \backslash & / & // \\ \text{O} & & \text{O} & \text{O} \end{array} \right]_{0.4} \left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{0.5}$	8.940	203 (100℃)

[注]EO:オキシエチレン基、BO:1,2-オキシブチレン基。

【0028】

【発明の効果】本発明の三元共重合体は、ポリオキシアルキレン基、スルホン酸基及びカルボキシル基を有し、かつ、加水分解に対して安定であり、塗料用、農薬用、

顔料用などの分散剤、キレート剤、スケール防止剤、洗剤用ビルダー、高分子界面活性剤、乳化剤などの幅広い用途に用いることができる。